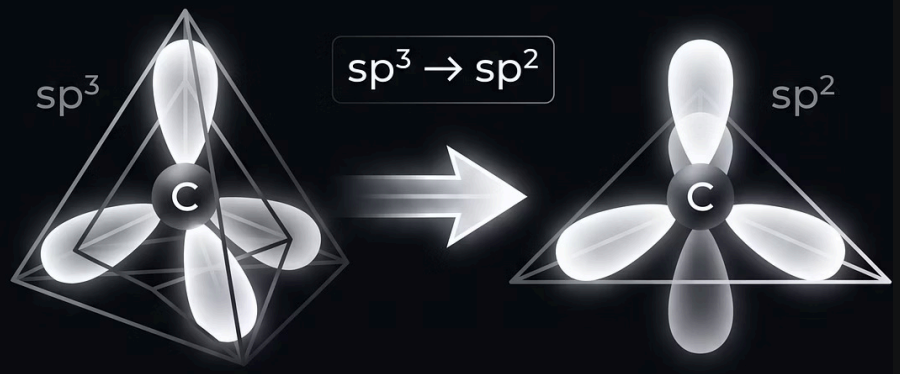
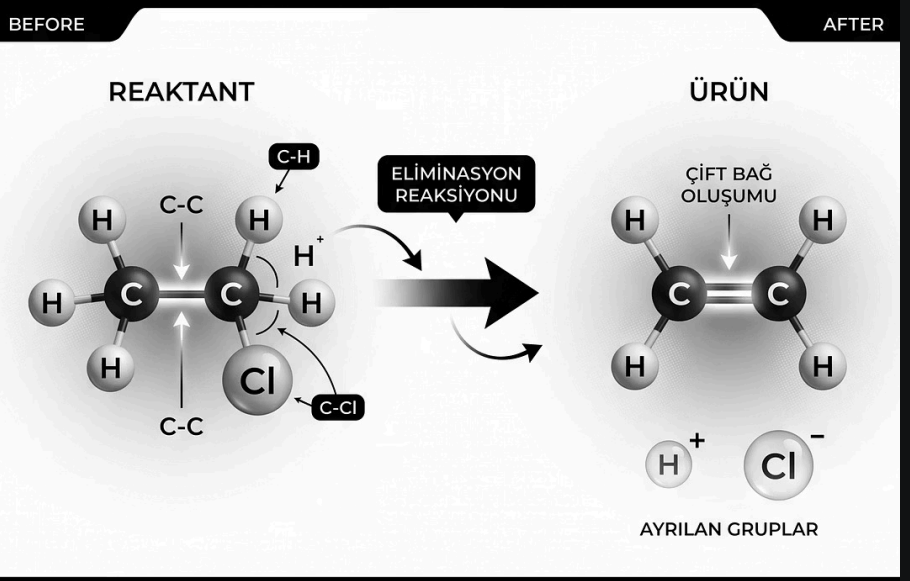


E2 Mekanizması ve Zaitsev Kuralı

Moleküler Dönüşümlerin Kinetik, Termodinamik ve Ontolojik Zemini

DERS SUNUMU

TERADİGMA



Eliminasyon Reaksiyonları: Temel Tanım

Eliminasyon reaksiyonları, doymuş bir moleküler yapıdan atom veya atom gruplarının uzaklaştırılarak yapıya doymamışlık (pi bağı) kazandırılması sürecidir.

Evrensel Yasaların Göstergesi

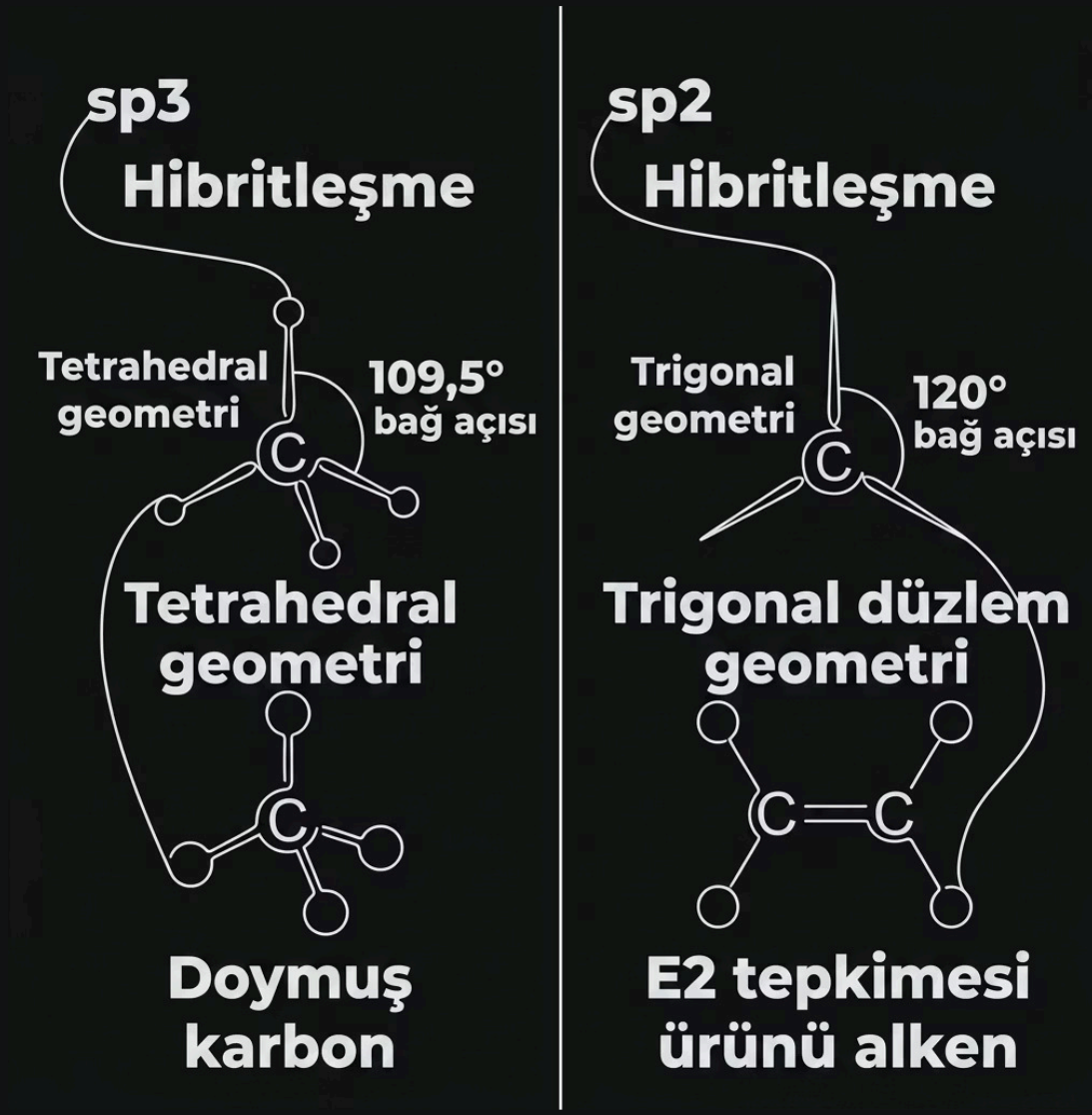
Bu dönüşümler; stereokimya, kinetik ve regioseçicilik açısından evrensel yasaların hassas bir göstergesidir.

Bimoleküler Eliminasyon (E2)

En dikkate değer mekanizma: **Bimoleküler Eliminasyon (E2)** olarak tanımlanmaktadır.

Karbon Hibritleşmesi: Dönüşümün Temeli

E2 reaksiyonunun özünde, karbon atomunun hibritleşme türünün değişimi yatmaktadır.



sp3 Hibritleşmesi

Doymuş karbonda sp3 hibritleşmesi → tetrahedral geometri, yaklaşık **109.5 derecelik** bağ açıları

sp2 Hibritleşmesi

E2 ürünü alkende sp2 hibritleşmesi → trigonal planar geometri, **120 derecelik** bağ açıları

Sigma ve Pi Bağları: Dönüşümün Enerjisi

E2 mekanizması, iki sigma bağının eş zamanlı kırılarak yerine bir pi bağının inşa edildiği, yüksek enerji bariyerlerinin aşıldığı bir süreçtir.

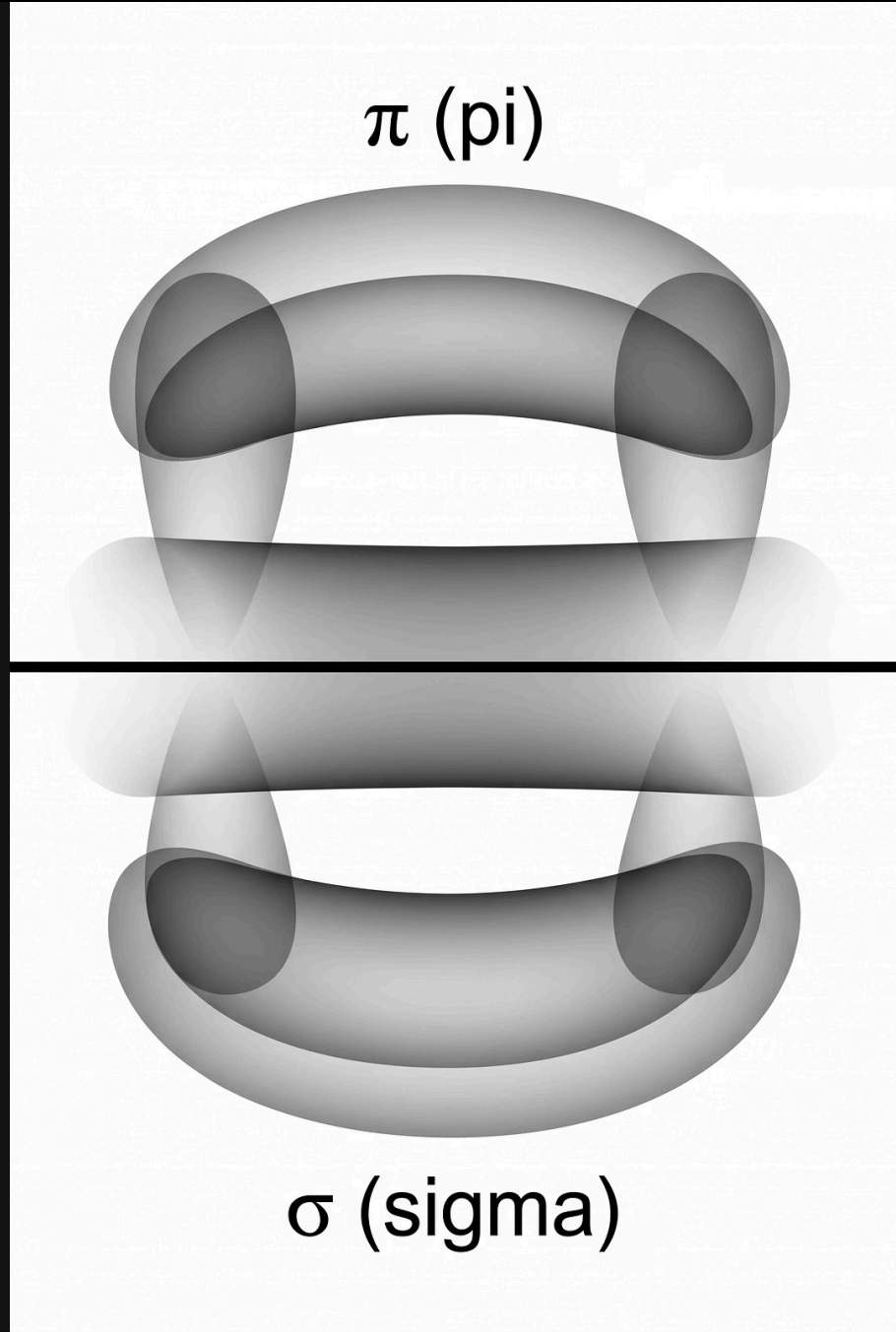
Sigma (σ) Bağları

Atom çekirdekleri arasındaki eksen boyunca elektron yoğunluğunun paylaşılmasıyla oluşan **güçlü bağlar**

Pi (π) Bağları

Hibritleşmeye katılmayan p-orbitallerinin **yan yana örtüşmesiyle** meydana gelir

> Cansız atomlar, bu dönüşümü kendi iradesiyle değil; kendilerine kodlanmış fizik ve kimya yasalarına zorunlu itaatle gerçekleştirir.



E2 Kinetiği: İkinci Dereceden Hız Yasası

Reaksiyon hızı hem substratın hem de bazın derişimine bağlıdır; bu durum hız belirleyen basamakta iki molekülün de etkin rol oynadığını gösterir.

Hız = k [substrat][baz] şeklinde ifade edilir

Reaksiyon koordinat diyagramında yalnızca reaktifler, geçiş hali ve ürünler bulunur; **ara ürün oluşmaz.**

E2 Mekanizması: Konsertif Süreç — Adım 1 ve 2

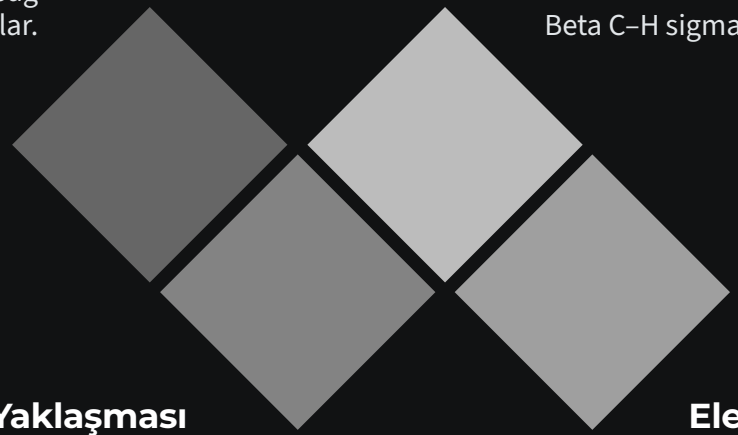
E2 reaksiyonu tek bir adımda gerçekleşir; adımlar birbirini takip etmez, eş zamanlıdır.

Proton Bağı Oluşumu

Elektron çifti protonla bağ kurmaya başlar.

C–H Bağının Zayıflaması

Beta C–H sigma bağı zayıflar.



Bazın Yaklaşması

Baz beta-karbona protonu hedefler.

Elektron Yoğunluğu Kayması

Elektron yoğunluğu karbona kayar eşzamanlı.

Bu eş zamanlı süreç, E2'nin konsertif (tek adımlı) karakterini tanımlar ve herhangi bir ara ürün oluşumunu engeller.

E2 Mekanizması: Konsertif Süreç — Adım 3 ve 4

1

Pi Bağının Oluşumu

C–H bağından serbest kalan elektron yoğunluğu α ve β karbonları arasına yönelerek yeni bir **pi bağı** oluşturur.

2

Ayrılan Grubun Uzaklaşması

Eş zamanlı olarak α-karbonuna bağlı ayrılan grup (Cl^-, Br^-, I^-), bağ elektronlarını yanına alarak molekülden uzaklaştırılır.

> Tek bir adımda gerçekleşen bu süreç, herhangi bir karbokatyon veya karbanyon ara ürününün oluşmadığı anlamına gelir.

E1 ve E2 Mekanizmalarının Karşılaştırması

Özellik	E1	E2
Kinetik derecesi	Birinci derece	İkinci derece
Adım sayısı	İki adım	Tek adım (konsertif)
Baz gereksinimi	Zayıf baz yeterli	Güçlü baz gerekir
Ara ürün	Karbokatyon oluşur	Yalnızca geçiş hali
Stereokimya	Düşük seçicilik	Anti-periplanar zorunluluğu
Düzenlenme	Karbokatyon düzenlenmesi mümkün	Gözlenmez

Anti-Periplanar Geometri Zorunluluğu

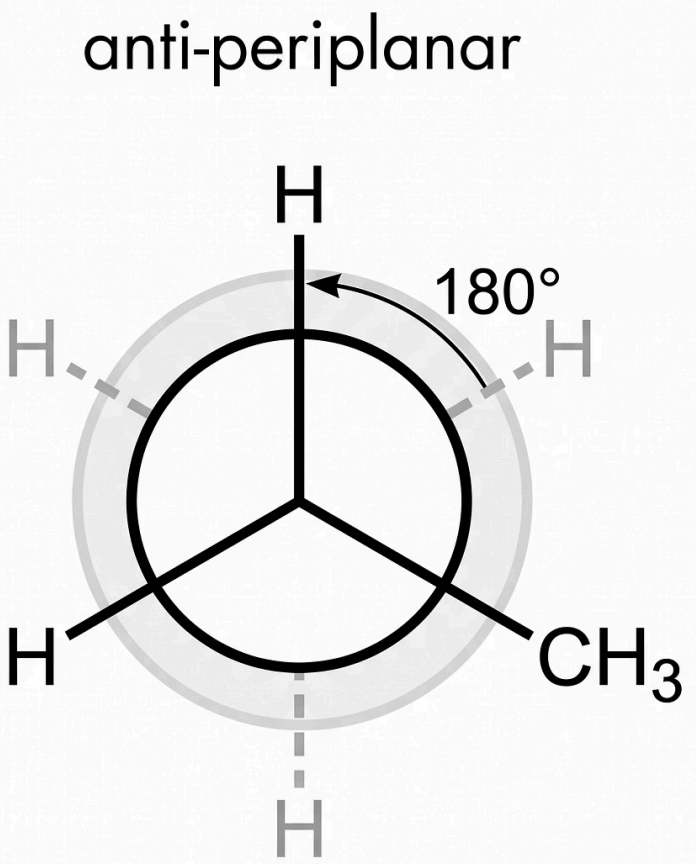
Koparılan proton ve ayrılan grubun, C–C bağı ekseninde 180 derecelik dihedral açıyla konumlanması zorunludur.

Anti-Periplanar Konformasyon

Bu geometriye **anti-periplanar konformasyon** adı verilir. 180° dihedral açı zorunludur.

Düzen Zorunluluğu

Atomların rastgele konumlanması reaksiyonun gerçekleşmesi için yeterli değildir; belirli bir **hizalanma ve düzen** şart kılınmıştır.



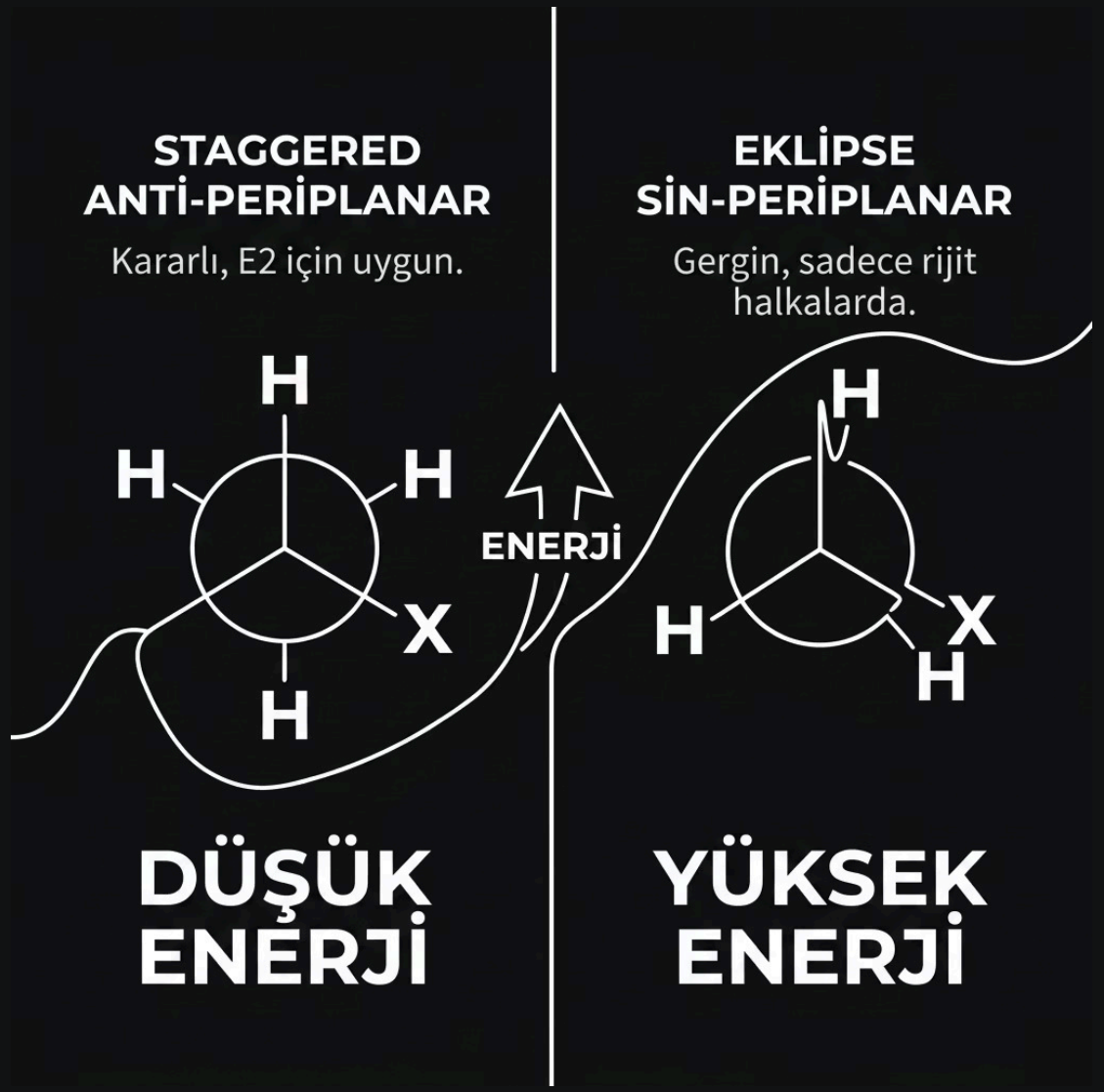
Anti-Periplanar Geometri: Orbital Temeli

Anti-periplanar geometrinin orbital düzeyindeki açıklaması, E2'nin neden bu kadar seçici olduğunu ortaya koyar.

→ C–H bağının sigma orbitali ile C–X bağının sigma karşıt-bağ (σ*) orbitali **aynı düzlemde** konumlanmalıdır.

→ Bu konum, orbitallerin en verimli şekilde örtüşmesini ve yeni pi bağının **p-orbitallerine dönüşümünü** sağlar.

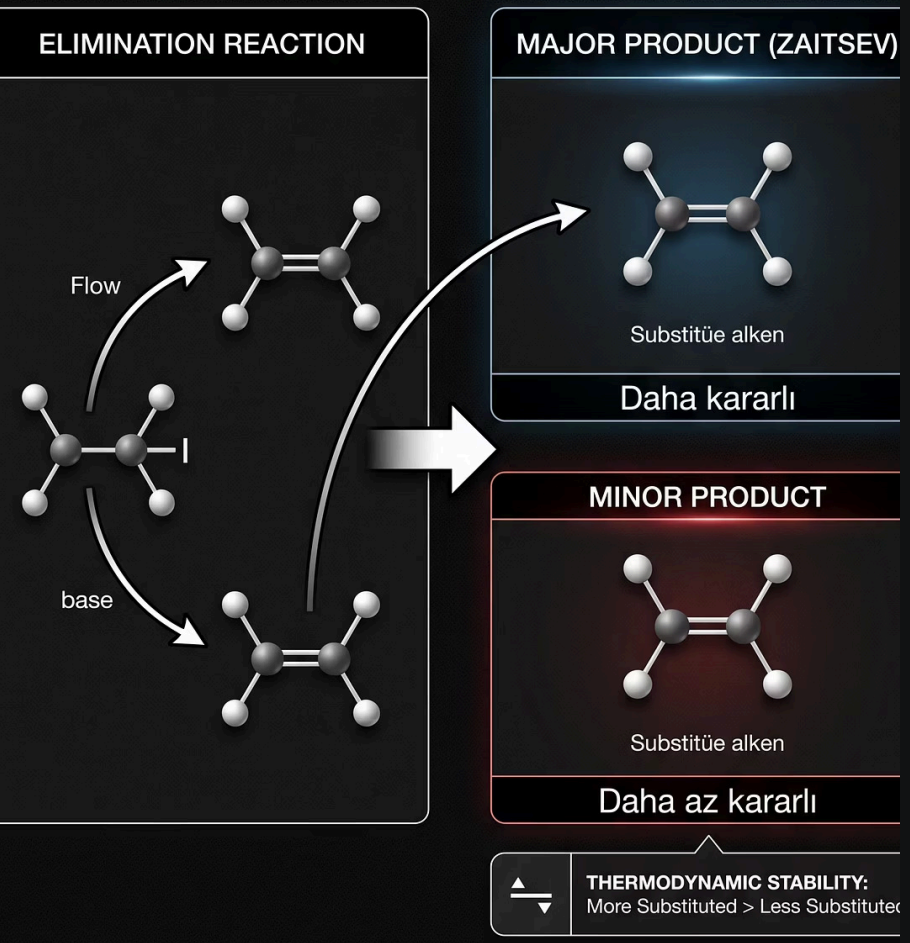
Anti-Periplanar Geometri: Enerjetik Kararlılık



> Maddenin en düşük enerji seviyesini izlemesi, sisteme yerleştirilmiş bir iktisat prensibinin yansımasıdır.

Anti-Periplanar (Staggered)
Sübstitüentler "staggered" (şaşırtmalı) pozisyondadır; sterik itmeler ve burulma gerilimi **en aza indirilir.**

Syn-Periplanar (Eclipsed)
"Eclipsed" (çakışık) konformasyon gerektirir; **yüksek enerjilidir** ve yalnızca rijit halkalı sistemlerde gözlemlenebilir.

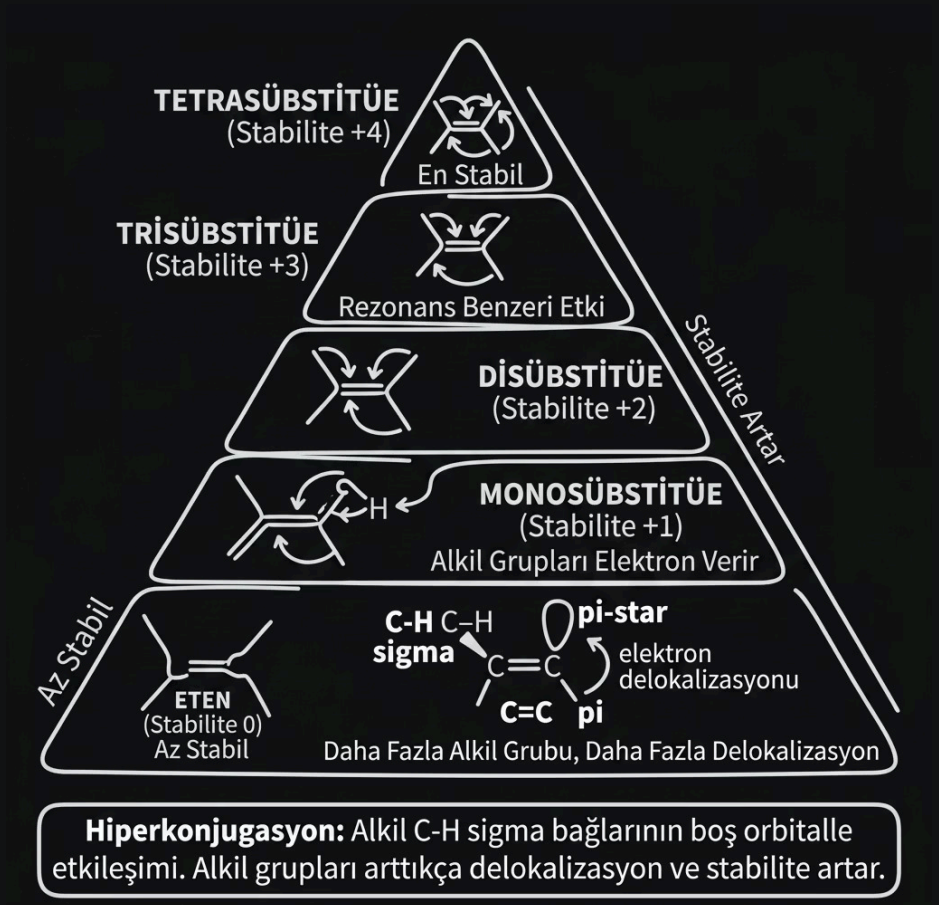


Zaitsev Kuralı: Regioseçicilik

Birden fazla β-hidrojeninin bulunduğu substratlarda hangi ürünün ana ürün olacağını termodinamik kararlılık prensipleri belirler.

> **"Baz katalizli eliminasyon reaksiyonlarında, çift bağ karbonlarına en fazla sayıda alkil grubunun bağlı olduğu (en çok sübstitüye edilmiş) alken ana ürün olarak oluşur."**
> — Aleksandr Zaitsev, 1875

Hiperkonjugasyon: Zaitsev Kuralının Moleküler Temeli



Hiperkonjugasyon, Zaitsev Kuralının moleküler düzeydeki açıklamasını sağlar.

→ Alkil gruplarındaki C–H sigma bağları, çift bağın boş π* karşıt-bağ orbitali ile etkileşime girerek elektron yoğunluğunu **delokalize eder.**

→ Ne kadar çok alkil grubu varsa hiperkonjugasyon o kadar güçlü olur ve alken o kadar **kararlı hale gelir.**

ⓘ Kararlılık sıralaması: **Tetrasübstitüye > Trisübstitüye > Disübstitüye > Monosübstitüye > Eten**

Zaitsev Kuralının İstisnası: Hofmann Ürünü

Sterik engelli (hacimli) bazlar kullanıldığında (örneğin potasyum tert-bütoksit) ürün dağılımı değişir.

Bu durum, **termodinamik kontrol** (kararlılık) ile **kinetik kontrol** (erişilebilirlik) arasındaki dengenin ortam şartlarına göre değişebildiğini gösterir.

Güncel Araştırma: Stereo-Tersinir E2 (Verardi, 2025)

Verardi ve ekibinin *Science* dergisinde yayımladığı çalışma, klasik E2 stereoseçiciliğini tersine çevirmeyi başarmıştır.

01

Bis-Sülfonyum Ara Ürünleri

Terminal alkenler geçici **1,2-bis-sülfonyum** ara ürünlerine dönüştürüldü; elektrokimyasal yöntemlerle (eşleştirilmiş elektroliz) yerinde üretildi.

02

Geçiş Halinin Stabilizasyonu

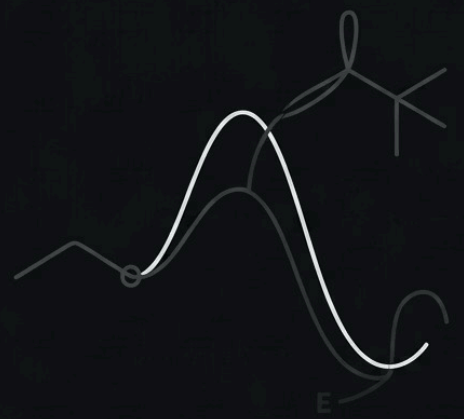
Sülfonyum grupları arasındaki özel elektrostatik ve orbital etkileşimleri, normalde yüksek enerjili geçiş halini **stabilize etti.**

03

Z-Seçici Alken Sentezi

Sonuç: Z-seçici alken sentezi için **genel ve uygulanabilir** yeni bir yöntem geliştirildi.

Güncel Araştırma: E2/SN2 Rekabetinin Dinamik Kontrolü (Zhao, 2023)



α-Karbon Metilleşmesi Etkisi

Metil grupları arttıkça SN2 engeli yükselir.

SN2 zorlaşırken E2 daha rekabetçi olur.

Ayrılan Grup Değişimi: Cl'den I'ya

İyodür ile hem E2 hem SN2 engelleri düşer.

İyodür sistemlerinde E2 entropik olarak desteklenir.

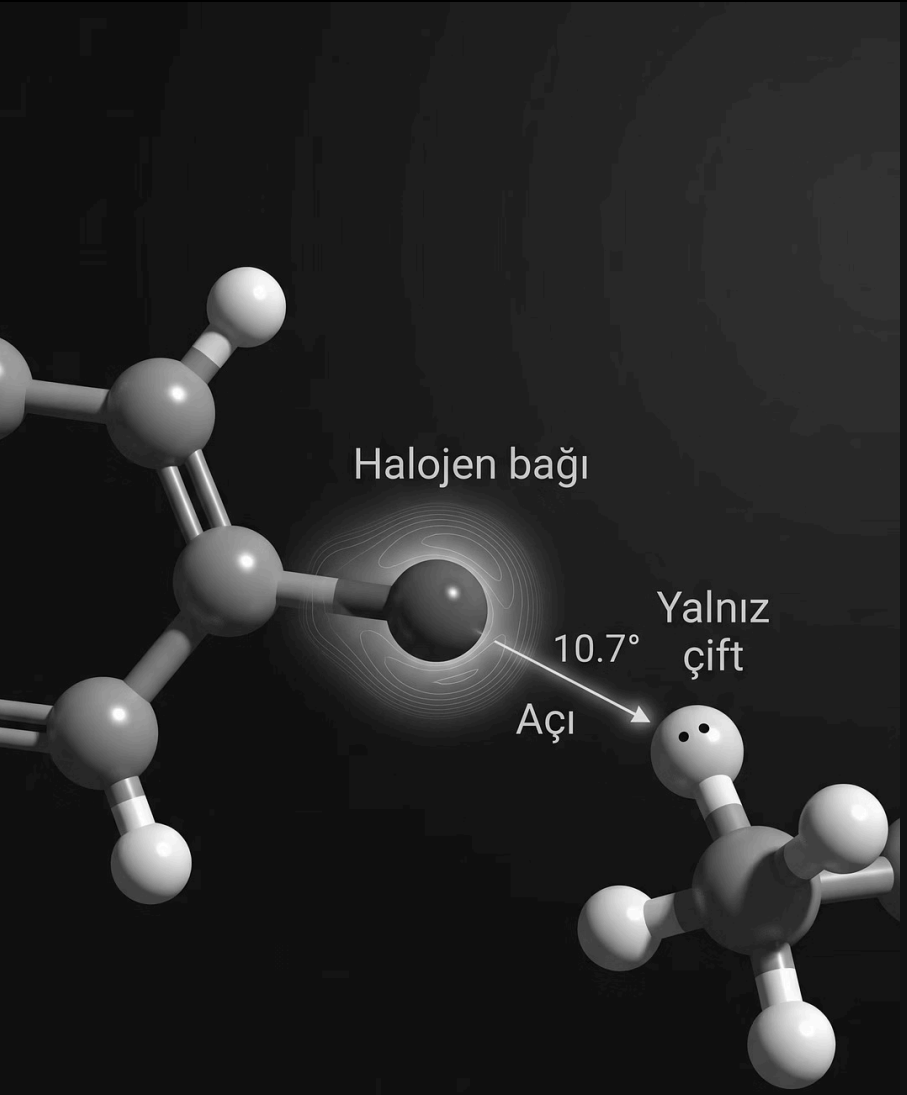
Kuantum kimyasal hesaplamalar (MP2 ve DFT düzeyinde), reaksiyon kaderinin çarpışma anındaki mikroskobik detaylara bağlı olduğunu göstermiştir.

Metil Grubu Etkisi

α-karbonundaki metil grubu artışı, SN2 bariyerini sterik engel nedeniyle artırırken E2'yi görece daha **rekabetçi** kılar.

Ayrılan Grup Etkisi

Cl^-'den I^-'ye değiştirilmesi her iki reaksiyon bariyerini de düşürür; iyodürlü sistemlerde E2 **entropik olarak** daha fazla tercih edilir.



Güncel Araştırma: Halojen Bağının Yönlendirici Rolü

Zhao ve arkadaşlarının aynı çalışmasında tespit edilen kritik bir bulgu:

Yaklaşma Açısının Belirlenmesi

Giriş kanalında nükleofil ile substrat arasında kurulan zayıf **halojen bağları**, reaktanların birbirine yaklaşma açısını belirler.

Reaksiyon Kaderinin Tayini

Bu açı, reaksiyonun **E2 mi yoksa SN2 mi** olarak sonuçlanacağını doğrudan etkiler.

> Başlangıç anındaki son derece zayıf etkileşimlerin bile nihai sonucu belirlemesi, reaksiyon sistemine inşa edilmiş hassasiyetin boyutunu ortaya koymaktadır.

Güncel Araştırma: Dış Elektrik Alanları ile Reaktivite Kontrolü (Stuyver & Shaik, 2021)

Dış elektrik alanlarının reaksiyon seçiciliği üzerindeki etkisi, maddenin ne denli hassas tasarlandığını göstermektedir.

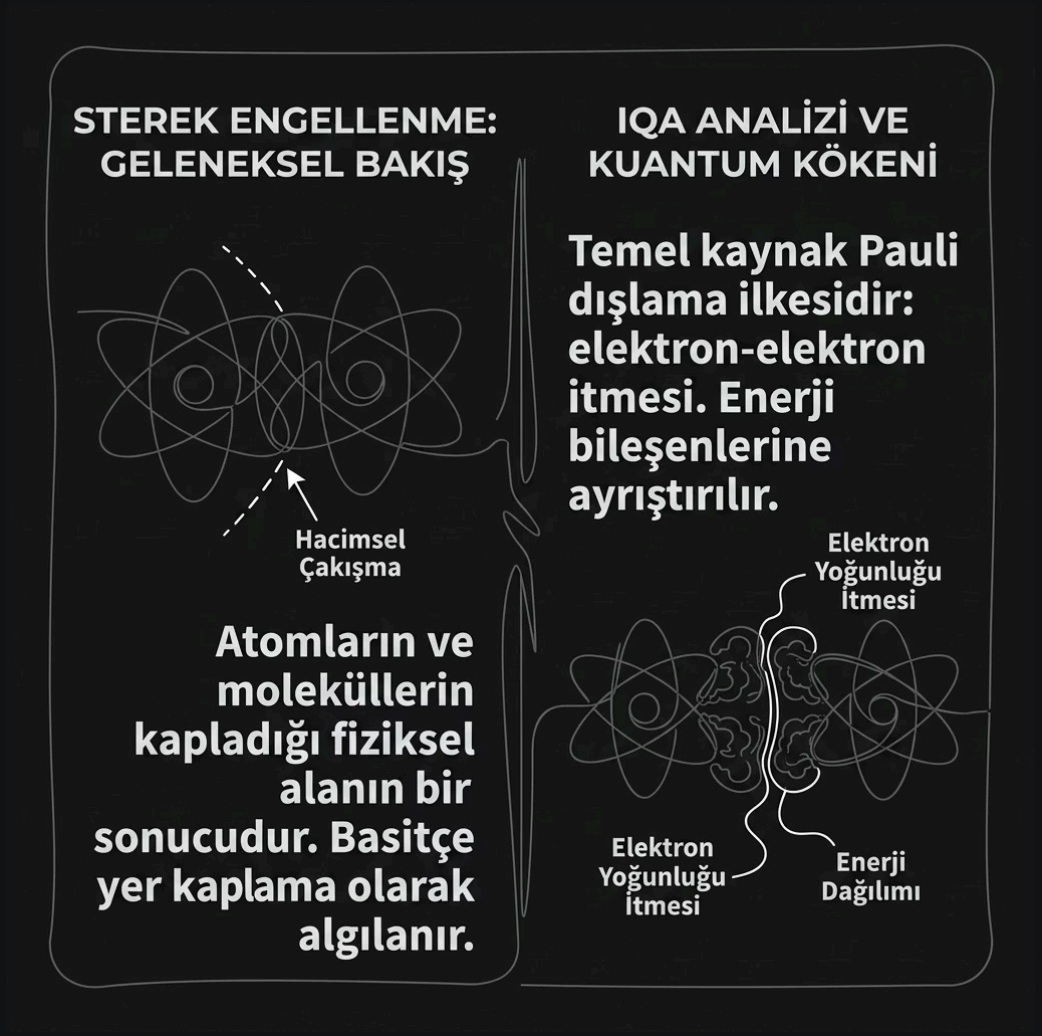
Maddenin dış etkilere karşı ne denli hassas ve yönlendirilebilir bir yapıda tasarlandığı, bu bulguyla açıkça görülmektedir.

→ C–C bağı ekseni boyunca uygulanan yönlendirilmiş dış elektrik alanı (OEEF), geçiş halindeki elektron dağılımını **polarize ederek** belirli rezonans yapılarını stabilize eder.

→ Uygun yön ve şiddetteki elektrik alanı, E2 reaksiyonunun bariyerini **SN2'ye göre daha fazla düşürebilir.**

Güncel Araştırma: Sterik Engelin Kuantum Mekaniksel Analizi (Gallegos, 2022)

"Interacting Quantum Atoms" (IQA) yöntemiyle sterik engel enerji bileşenlerine ayrılmış ve incelenmiştir.

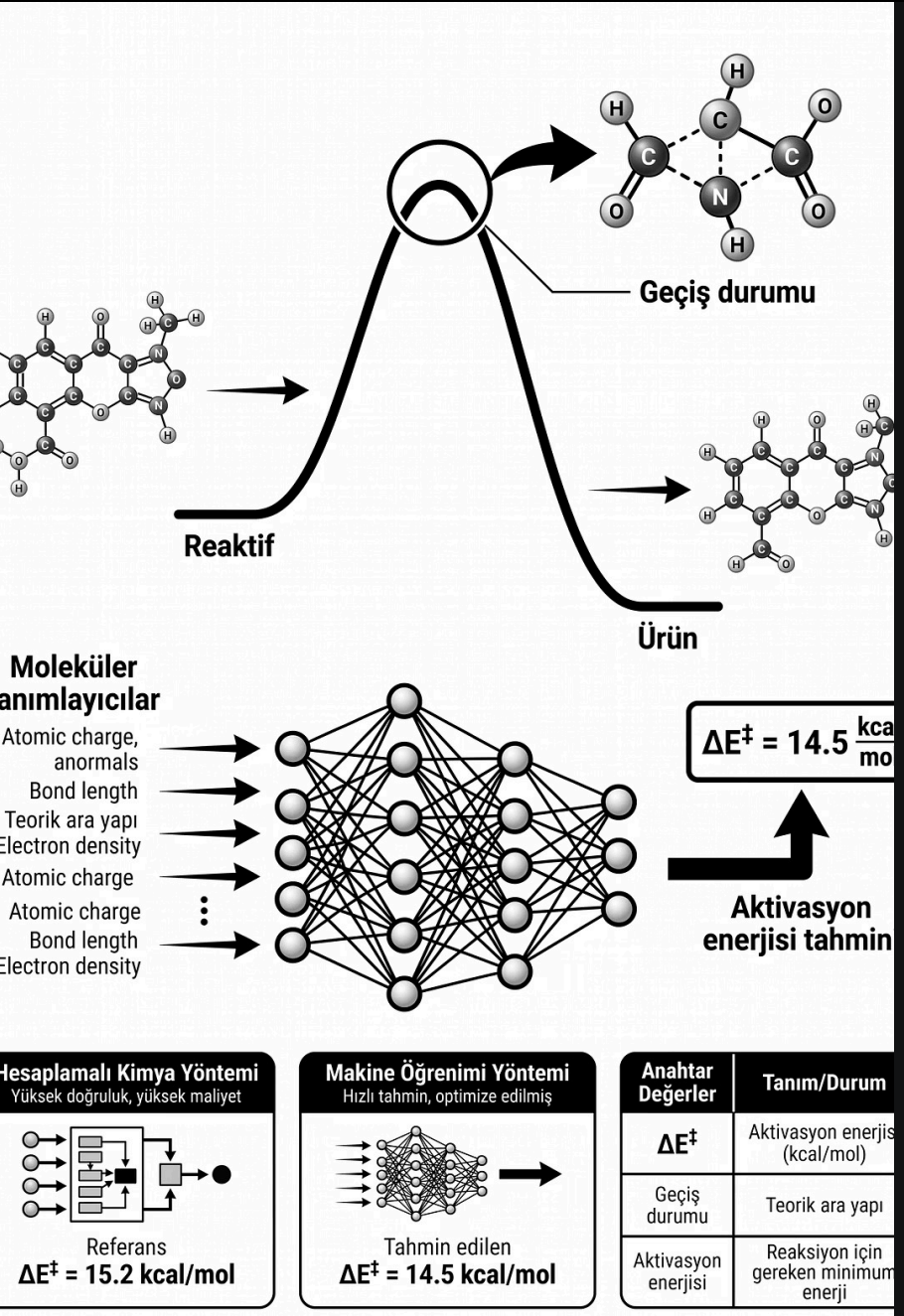


Sterik Engelin Gerçek Doğası

Sterik engel yalnızca fiziksel bir "yer kaplama" sorunu değildir; temelinde **Pauli Dışlama İlkesi**'nden kaynaklanan elektron-elektron itmeleri yatmaktadır.

Evrensel Yasaların Zorunlu Çıktısı

Atomların birbirini itmesi, atomların herhangi bir yönelimi sonucunda değil; **evrensel fizik yasalarının zorunlu bir çıktısı** olarak gerçekleşir.



Güncel Araştırma: Makine Öğrenimi ile Geçiş Hali Tahmini (2020–2024)

01

Hızlı Aktivasyon Enerjisi Taraması

Geliştirilen algoritmalar, binlerce farklı reaktan kombinasyonu için aktivasyon enerjilerini **saniyeler içinde** tarayabilmektedir.

02

Erken/Geç Geçiş Hali Haritalaması

E2 geçiş halinin ne zaman "erken" (reaktan benzeri) ne zaman "geç" (ürün benzeri) olacağını belirleyen faktörler **haritalandırıldı.**

03

Atomik Özelliklerin Karmaşık Fonksiyonu

Reaksiyon bariyerlerinin elektronegatiflik, atom yarıçapı gibi atomik özelliklerin **karmaşık bir fonksiyonu** olduğu ortaya kondu.

Ontolojik Çerçeve: Failin Doğru Atfedilmesi

Bilimsel literatürde "molekül kararlı olmayı seçti", "baz protona saldırdı", "atomlar en kolay yolu buldu" gibi ifadeler kullanılır. Bu ifadeler, cansız maddeye irade ve bilinç atfeden **antropomorfik yaklaşımlardır.**

Cansız, Şuursuz, İradesiz

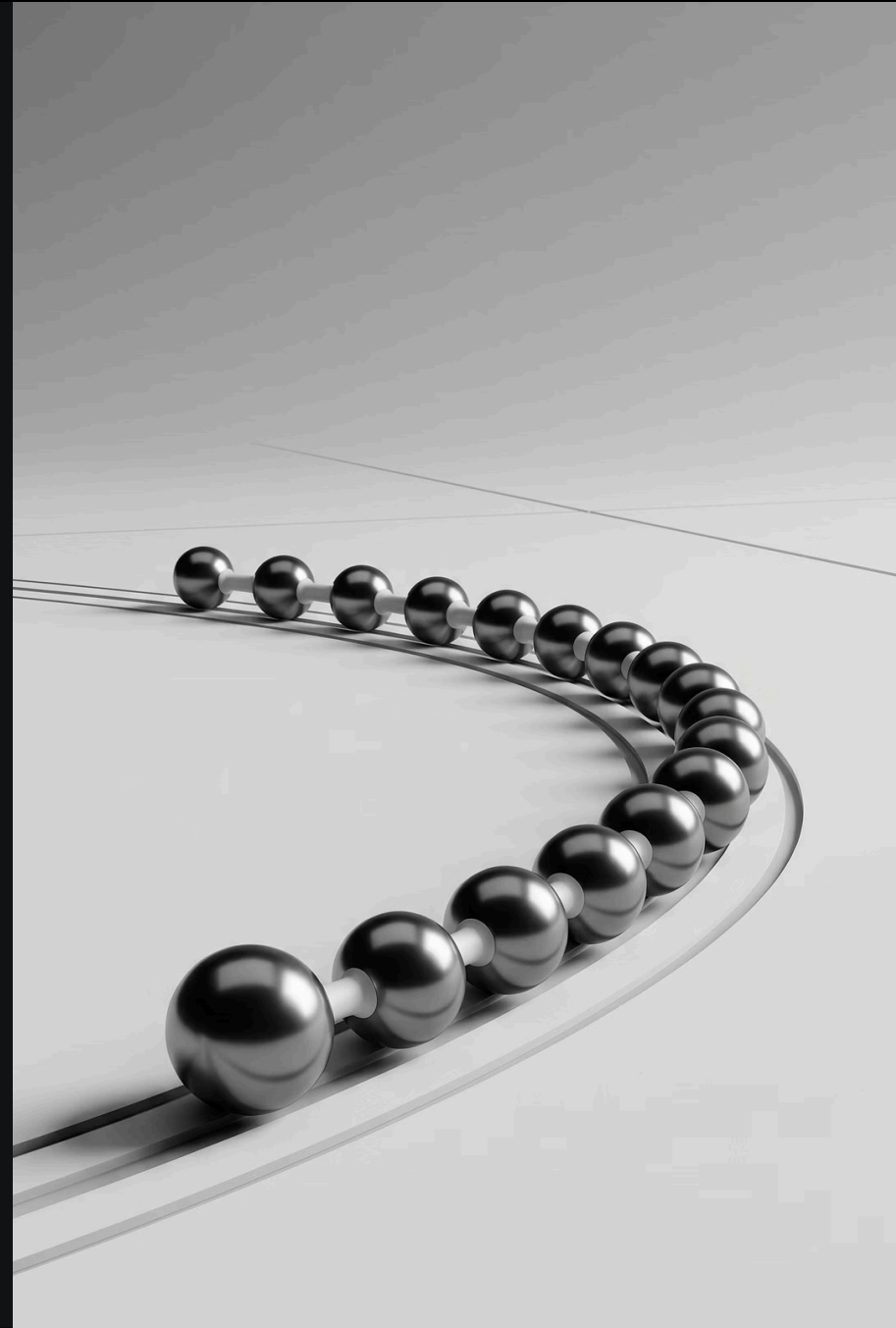
Reaksiyondaki atomlar cansız, şuursuz ve iradesiz varlıklardır.

Zorunlu İtaat

Ortam şartları değiştirildiğinde moleküller davranışlarını değiştirirler; bu değişim yeni bir karar verme değil, değişen fiziksel şartların gerektirdiği yasalara **zorunlu itaattir.**

Yasaların Mahkumu

Madde, yasaların koyucusu veya uygulayıcısı değil; **yasaların mahkumudur.**



Ontolojik Çerçeve: Yasa ile Fail Arasındaki Ayrım

"Zaitsev Kuralı yaptı" ifadesi bilimsel açıdan hatalıdır.

Yasa Nedir?

Zaitsev Kuralı, reaksiyonu gerçekleştiren bir güç değil; **gözlemlenen bir düzenliliğin ismidir.**

Gallegos'un analizleri, Pauli itmesinin atomların yönelimiyle değil evrensel fizik yasalarının zorunlu çıktısıyla gerçekleştiğini göstermiştir.

> Doğa yasaları birer fail değil, işleyişin tarifidir. Yasaların kendisi de bir ilim ve kudret sahibi tarafından koyulmuş olmak zorundadır.

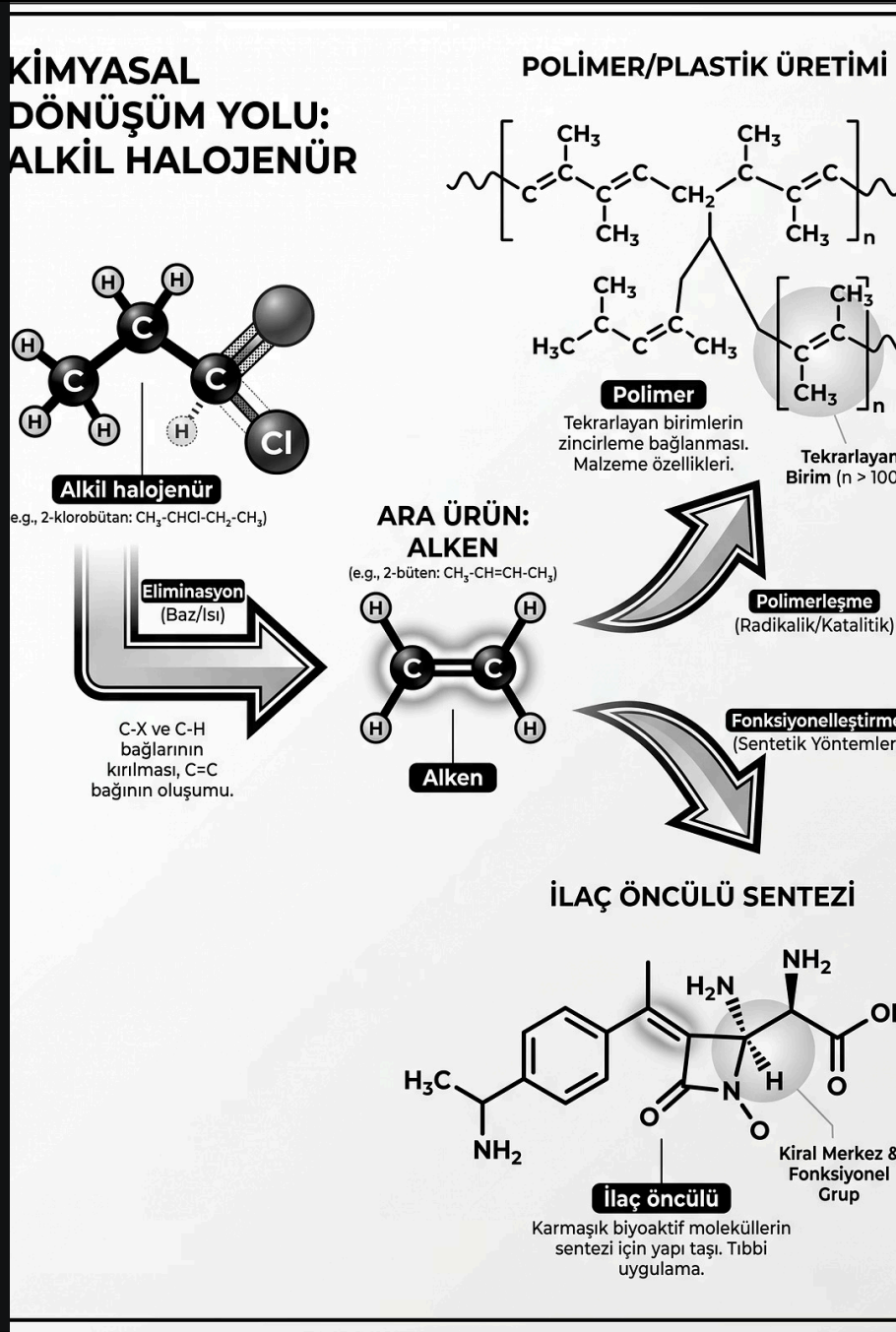
Hammadde ve Sanat Analizi: E2 Örneği

Hammadde: Alkil Halojenür

Alkil halojenürler (örneğin 2-bromobütan) karbon, hidrojen ve halojen atomlarından oluşur; bu atomlar tek başlarına **"plastik" veya "ilaç" olma özelliğini taşımaz.**

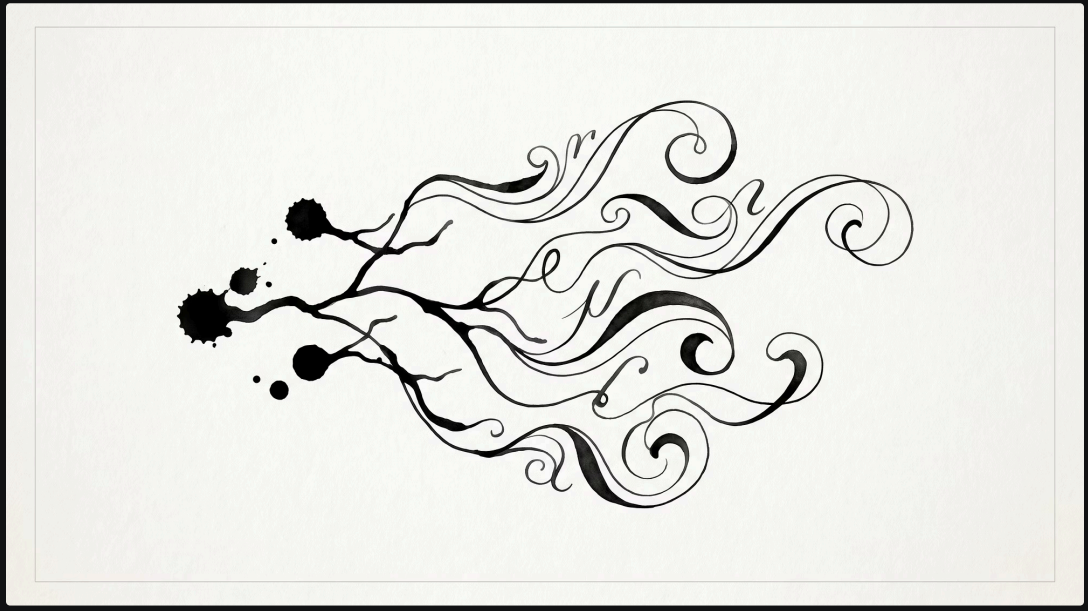
Dönüşüm Sonrası: Alken

E2 mekanizması sonucunda oluşturulan alken, hammaddesinden tamamen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir: polimerleşerek **plastik oluşturulabilir,** ilaç sentezinde yapı taşı işlevi görür, biyolojik süreçlerde görev alır.



Hammadde ve Sanat Analizi: Anlam Katmanı

Cansız atomlar, son derece hassas şartlara bağlı E2 mekanizması aracılığıyla kendilerinde bulunmayan özelliklere sahip yeni bir maddeye dönüştürülmektedir.



Verardi'nin Sentezi

Verardi'nin sentezlediği karmaşık Z-alkenler, atomların rastgele çarpışmalarla değil; **bilinçli müdahale ve tasarım** ile yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebildiğini göstermiştir.

Mürekkep ve Şiir Analojisi

Mürekkebin kendisinde şiirsel anlam bulunmadığı gibi, karbon ve hidrojen atomlarında da tek başlarına biyolojik aktivite bulunmaz; bu özellikler belirli bir düzen içinde **oluşturulmaktadır.**

Sentez ve Değerlendirme

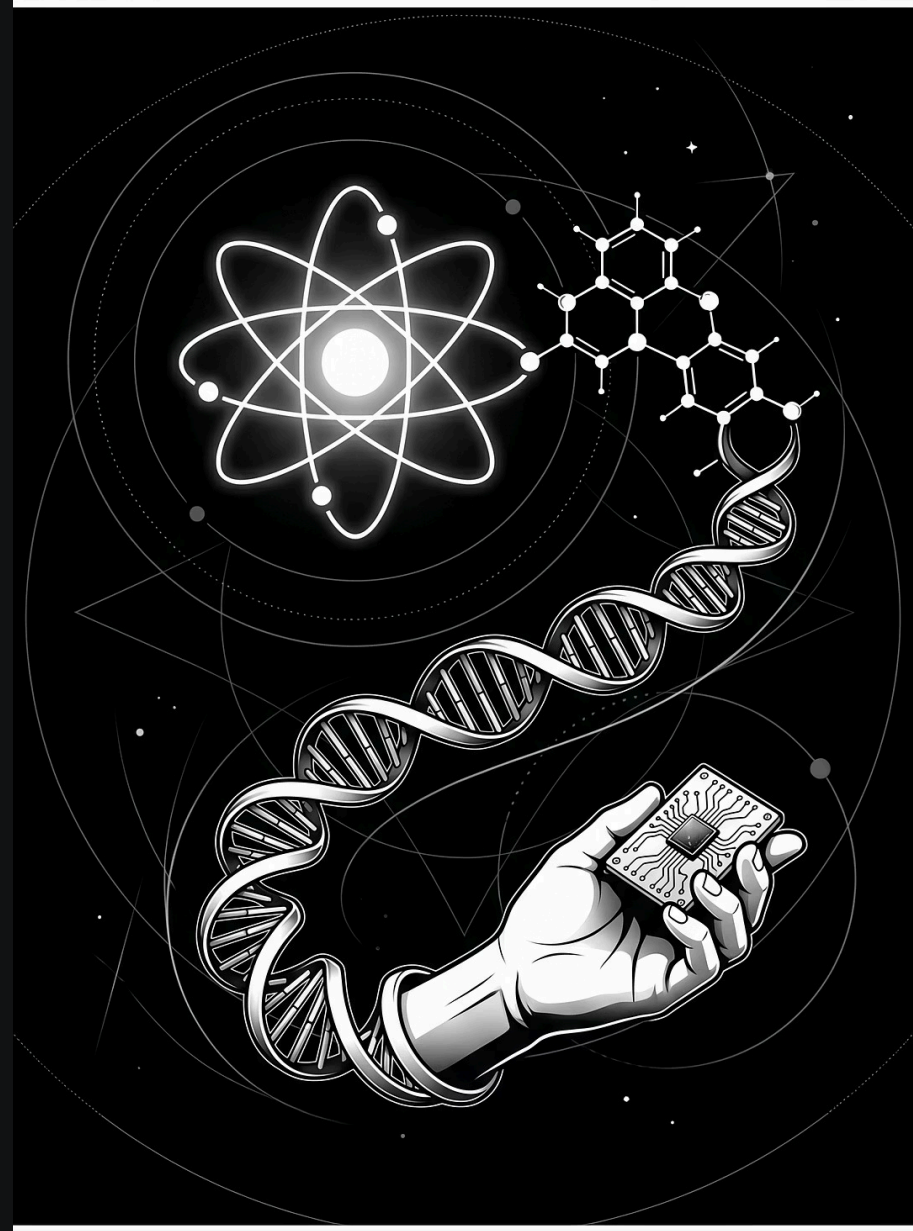
E2 mekanizması; bimoleküler kinetik, anti-periplanar geometri zorunluluğu, orbital örtüşme gereklilikleri ve termodinamik kontrollü ürün dağılımıyla son derece kurallı ve hassas bir süreç olarak tasarlanmıştır.

Modern Araştırmaların Katkısı

2020–2025 arası çalışmalar bu kuralların elektrokimyasal yöntemler, dış elektrik alanları ve sterik/elektronik ayarlamalarla **modüle edilebildiğini** göstermiştir.

Yasalara Mutlak İtaat

Atomların anti-periplanarite, enerji minimizasyonu ve Pauli itmesi gibi yasalara mutlak itaatle uyması; evrendeki işleyişin **başıboş ve tesadüfi olmadığını** gözler önüne sermektedir.

İlim ve Hikmet

Hammadde olan cansız atomların hassas mekanizmalar aracılığıyla hayatın, teknolojinin ve endüstrinin yapı taşlarına dönüştürülmesi, arkasındaki **ilim ve hikmeti** akıl sahiplerinin dikkatine sunmaktadır.